

DOCKET NO.: 257557US0PCT

10506871
DT04 Rec'd PCT/PTO 03 SEP 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Claudia WOOD et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02577

INTERNATIONAL FILING DATE: March 13, 2003

FOR: CATIONIC POLYMERS AND USE THEREOF IN COSMETIC FORMULATIONS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 12 705.0	21 March 2002
Germany	102 27 500.9	19 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02577. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

REC'D 09 APR 2003

WIPO.

PCT

03 SEP 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 12 705.0
Anmeldetag: 21. März 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Kationische Polymerisate und deren Verwendung
in kosmetischen Formulierungen
IPC: A 61 K, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietiedt,

Kationische Polymerisate und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen. Die kationischen Pfropfpolymerisate sind
10 erhältlich, durch Polymerisation von quaternisiert-kationischen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren und optional weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren in Gegenwart einer polyetherhaltigen Verbindung mit der Maßgabe, dass die Umsetzung in Gegenwart geringer Wassermengen von unter 20 Gew.% am Gesamtreak-
15 tionsgemisch erfolgt.

DE 197 14 714 A1 beschreibt lineare Blockpolymere aus Polyethylenglykol und kationischen Monomeren, die unter Einsatz von Makroinitiatoren synthetisiert werden. Die Verbindungen werden als
20 polymere Tenside verwendet. Pfropfreaktionen, die zu verzweigten Polymeren führen sind nicht beschrieben und bei dem beschriebenen Verfahren - nach Aussage der Erfinder - zu vernachlässigen (Lieske A und Jaeger W (1998) Macromol Chem Phys 199:255-260; siehe insbesondere S.256; linke Spalte, letzter Absatz: "Side re-
25 actions, particularly grafting onto the PEG chain and transfer reactions leading to DADMAC homopolymer, are neglectable").

DE-A 29 24 663 und US 4,380,600 beschreiben die radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere in wässriger Lösung unter Verwendung von wasserlöslichen Polymeren als Dispergierungsmittel. Als wasserlösliches Polymer wird u.a. Polyethylenglykol verwendet. Als ethylenisch ungesättigtes Monomer werden auch quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt. Bei dem beschriebenen Verfahren handelt es sich um eine Wasser-in-Wasser
35 ("W/W") - Emulsionspolymerisation, die erhebliche Wasseranteile aufweist. So werden die ethylenisch ungesättigten Monomere in einem Gewichtsverhältnis von 3 bis 150 Teile zu 100 Teilen Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von ethylenisch ungesättigten Monomer zu dem wasserlöslichen Polymer (z.B. Polyethylenglykol)
40 beträgt 1:5 bis 5:1. Der hohe Wasseranteil bedingt, dass bei dieser Verfahrensführung kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der ethylenisch ungesättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer erfolgt. Das wasserlösliche Polymer (z.B. Polyethylenglykol) hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels
45 für die wässrige Dispersion.

EP-A 0 183 466 beschreibt Verfahren zur Polymerisation wasserlöslicher Monomere in wässriger Lösung in Gegenwart eines Dispergierungsmittels und eines Salzes. Als Dispergierungsmittel kann u.a. Polyethylenglykol verwendet werden. Wasserlösliche Monomere
5 schließen bestimmte kationische Monomere ein. Der für eine "W/W"-Emulsionspolymerisation typische hohe Wasseranteil bedingt, dass bei dieser Verfahrensführung kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der ethylenisch ungesättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer erfolgt. Das wasserlösliche Polymer
10 (z.B. Polyethylenglykol) hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels. Eine Pfropfung der Monomere auf das Dispergierungsmittel ist nicht erwähnt. Die erhaltenen Verbindungen werden als Flockungsmittel zur Abwasserbehandlung oder in der Papierindustrie eingesetzt. Verwendung in kosmetischen Zubereitungen ist
15 nicht beschrieben.

EP-A1 0 880 548 und DE 195 21 096 A1 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Vinylpolymere und Stabilisatoren zur Durchführung des Verfahrens. Als Stabilisato-
20 ren werden Pfropfpolymeren bestehend aus einem Rückgrat aus Polyethylenoxid und Pfropfästen aus kationischen, bevorzugt quarternären Vinylpolymeren beschrieben. Die Synthese des Stabilisators wie in Beispiel 1 beschrieben erfolgt in wässriger Lösung. Die Gewichtsverhältnis ethylenisch ungesättigtes Monomer:Polyethylen-
25 glykol:Wasser betragen 24:30:270. Eine Verwendung dieser Stabilisatoren in kosmetischen Zubereitungen ist nicht erwähnt. Nachteilig bei dem beschriebenen Verfahren ist der hohe Wasseranteil im Reaktionsgemisch. Bei dieser Verfahrensführung erfolgt kein oder nur ein sehr geringer Anteil an Pfropfung der ethylenisch unge-
30 sättigten Monomere auf das wasserlösliche Polymer d.h. es liegen Polymere aus dem kationischen Monomer und Polyethylenglykol zu einem erheblichen Anteil individuell ohne Pfropfung nebeneinander vor (vgl. Aussage in Lieske A & Jaeger W (1998) Macromol Chem Phys 199:255-260; s.o.). Dies beeinträchtigt die Qualität des
35 Produktes, insbesondere seine Eignung in der Kosmetik. Polyethylenglykol hat hier die Funktion eines Dispergierungsmittels.

EP-A 1 123 942 beschreibt die Polymerisation anionischer (carboxylischer) ethylenisch ungesättigter Monomere in einer Schmelze
40 aus Polyethylenglykol. Die im Polymer enthaltenen Carboxyl-Gruppen werden anschließend durch Zugabe eines Äthylenamins zumindest teilweise umgesetzt. Bevorzugt werden dabei primäre Aminogruppen erhalten. Auch sekundäre sind unter Umständen möglich. Tertiäre oder quarternäre sind nicht beschrieben und nach dem bean-
45 spruchten Verfahren auch nicht zugänglich.

DD 117 326 beschreibt die Herstellung quaternisierter Pfropfpoly-
mere mittels einem zweistufigen Verfahren. Es erfolgt zunächst
eine Polymerisation nicht-ionischer ethylenisch ungesättigter Mo-
nomere (3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat bzw. Vinylimidazol) in ei-
5 ner Schmelze aus Polyethylenglykol. Die Quaternisierung erfolgt
ausgehend von dem erhaltenen Polymer in einem zweiten Schritt
durch Umsatz mit Triethylamin bzw. Methyliodid. Die Polymere fin-
den ihren Einsatz in der Herstellung von fotografischen Gelatine-
Halogensilberemulsionsschichten. Eine Verwendung im Bereich der
10 Kosmetik ist nicht beschrieben. Das beschriebene Verfahren hat
Nachteile aus wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Sicht.
Zum einen ist die Prozessführung aufgrund des zweistufigen Ver-
fahrens aufwendig. Zum anderen kann das Verfahren - beispiele-
weise infolge eines nicht vollständigen zweiten Umsetzungsschrit-
15 tes - zu Polymeren mit nicht reproduzierbaren Eigenschaften füh-
ren. Der zweite Umsetzungsschritt erfordert zudem zum Teil gif-
tige Verbindungen, die die Herstellung weiterhin erschweren und -
insbesondere bei einer Verwendung des Polymers im z.B. kosmeti-
schen Anwendungsbereich - eine Reinigung erzwingen.

20

WO 00/49998 beschreibt Polymerisationsverfahren von Vinylestern
in polyetherhaltigen Verbindungen wie beispielsweise Polyethylen-
glykol. Zusätzlich können - optional - weitere Monomere wie ka-
tionische Monomere eingesetzt werden. Das Verfahren beinhaltet
25 die anschließende Verseifung des Polymerisates. Bei den beschrie-
benen Polymeren ist der Anteil der optional zusätzlich eingesetz-
ten Monomere auf maximal 50% beschränkt (s. Seite 9 / Zeile 32
ff.). Bevorzugt beträgt er 0 bis 20%.

30 Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen
wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische Po-
lymere eingesetzt. Anforderungen an Haarkonditioniermittel sind
z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen
wie auch im trockenen Haar, gute Entwirrung beim ersten Durchkäm-
35 men (engl. "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren
Formulierungskomponenten. Anforderungen an Haarfestigerharze sind
z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizi-
tät, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren
Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombina-
40 tion verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten
Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so dass
bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung
durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt
wird. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formu-
45 lierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirksame Aktivkomponenten

enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur Erreichung einer homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der Verbesserungsbedarf besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen.

Es bestand demnach die Aufgabe, neue Polymere für insbesondere haarkosmetische Formulierungen bereitzustellen, die einerseits der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität und andererseits dem Haar eine gute Kämmbarkeit bei gleichzeitig voluminösem Aussehen verleihen und mit Wasser klare Zubereitungen ergeben.

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate gelöst.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Polymerisaten, erhältlich durch Polymerisation von

mindestens einem quaternären Stickstoff enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder einem direkten Vorprodukt (a2) desselben

in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalischpolymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C

wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt, und wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird,

5

und wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1), (a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt,

5 in kosmetischen Zubereitungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von

10 mindestens einem kationischen, quarternären radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1)

in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

15 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

20 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt,
25 und wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

Umfasst ist auch die Verwendung besagter erfindungsgemäßer Polymerisate in unten aufgeführten Anwendungen, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen.
30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass

35

mindestens ein kationisches, quarternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1)

in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

40

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

45

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

- 5 polymerisiert wird, wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, und wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

10

Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen eine hervorragende Trocken- und Naßkämmbarkeit der mit ihnen behandelten Haare auf. Weitere Vorteile sind unter anderem der weiche Griff und die antistatischen Eigenschaften der damit behandelten Oberflächen wie

- 15 Textilien, Haar, Haut, Papier, Faser- und Vliesmaterialien, aber auch anderen Oberflächen. Pigmenthaltige oder Zubereitungen mit kosmetisch wirksamen Aktivkomponenten werden durch die Polymerisate stabilisiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten wässrige Zusammensetzungen wie Haars-
- 20 hampoos und Waschgele klar formuliert werden können. Darüberhinaus können die Polymerisate verwendet werden in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösungen, als wässrige Emulsion, Mikroemulsion, Dispersion, opaque oder transparente Gele oder Aerosole.

25

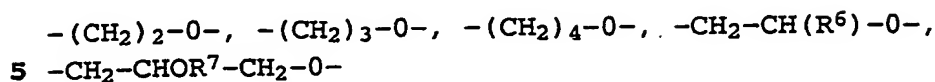
Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die polyetherhaltigen Verbindungen (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Je nach Pfrop-

- 30 fungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyetherhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren (a1) und gegebenenfalls (a2), (c) und (d) zu verstehen. Dabei heben sich die er-
- 35 findungsgemäßen Polymerisate bezüglich ihrer Eigenschaften deutlich von Mischungen ab, bei denen die Polymerisation in Gegenwart größerer Wassermengen realisiert wird (siehe Vergleichsversuch 1) oder bei denen die Polyetherkomponente erst nach der Polymerisation der Monomere zugegeben wird (siehe Vergleichsversuch 2). Es
- 40 sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, die diese veränderten, vorteilhaften Eigenschaften bedingen können.

- Als polyetherhaltige Verbindungen (b) können sowohl Polyalkylen-
- 45 oxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

7

Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polymere folgende Struktureinheiten.



mit

R^6 C_1-C_{24} -Alkyl;

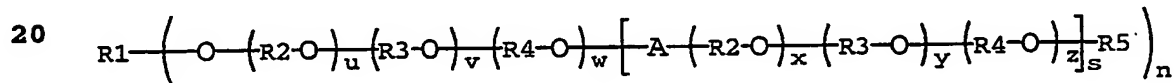
10

R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$.

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Blockcopolymere

15 handeln.

Bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der allgemeinen Formel I verwendet,



(I)

25 in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$, Polyalkoholrest;

30

R^5 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

R^2 bis R^4

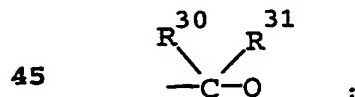
35 unabhängig voneinander für $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$,
 $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1-C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;

40

A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$, $-CH_2-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH_2-O$,
 $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$,



B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

R³⁰, R³¹

5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl,
C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

n 1 wenn R¹ kein Polyakoholrest ist oder

n 1 bis 1000 wenn R¹ ein Polyakoholrest ist

10 s 0 bis 1000;

t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

15

v 0 bis 5000;

w 0 bis 5000;

20 x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

25

Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen, wie beispielsweise

30 Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkoholen, einer Kettenlänge C₁-C₂₄ bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C₁-C₂₄ verethert bzw. verestert und gegebenenfalls vernetzt werden oder mit Isocyanaten, Diisocyanaten oder Triisocyanaten zu Urethanen umgesetzt und gegebenenfalls vernetzt werden.

35

Als Alkylreste für R¹ und R⁵ bis R⁷ seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,

40 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl,

45 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexa-

decyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien
5 verzweigte oder unverzweigte C₁ bis C₁₂-, besonders bevorzugt C₁ bis C₆-Alkylketten genannt.

Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich kleiner
1000000 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis
10 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz
besonders bevorzugt im Bereich von 600 bis 20000.

Homopolymere aus Ethylenoxid oder Copolymere aus Ethylenoxid und
Propylenoxid sind besonders bevorzugt, wobei das molare Verhält-
15 nis von Ethylenoxid zu Propylenoxid bevorzugt in einem Bereich
von 1:9 bis 9:1 liegt. Vorteilhafterweise verwendet man Homopoly-
merisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethyle-
noxidanteil von 9 bis 99 mol-%. Für die bevorzugt einzusetzenden
Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymeri-
20 siertem Ethylenoxid 10 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Co-
polymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutyle-
noxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate
aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid
und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylen-
25 oxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil
der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 10 bis 99 mol-%, der
Propylenoxidanteil 1 bis 90 mol-% und der Anteil an Butylenoxid
in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können
auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige
30 Verbindungen (b) verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man
beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit,
Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber
35 auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und
gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert.
Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch ver-
teilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

40 Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und
aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure,
Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von
1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als poly-
etherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch
45 Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen
oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane

10

durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate der
5 allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht von
300 bis 100.000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen
unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- 10 R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Poly-
alkoholrest;
- R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- 15 R^2 bis R^4
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;
- R^6 C_1 - C_{12} -Alkyl;
- R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- 20 n 1 wenn R^1 kein Polyalkoholrest ist oder
n 1 bis 8 wenn R^1 ein Polyalkoholrest ist
- s 0;
- 25 u 2 bis 2000;
- v 0 bis 2000;
- 30 w 0 bis 2000.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polyether (b) Polymerisate
der allgemeinen Formel I mit einem mittleren Molekulargewicht
von 600 bis 20000 (nach dem Zahlenmittel), in der die Variablen
35 unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- R^1 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- R^5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;
- 40 R^2 bis R^4
-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;
- R^6 C_1 - C_6 -Alkyl;
- 45 R^7 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

11

n 1;

s 0;

5 u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

w 0 bis 500.

10

Als Polyether können jedoch auch Silikonderivate eingesetzt werden. Geeignete Silikonderivate sind die unter dem INCI Namen Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa.

15 T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone Polyol Copolymer® (der Fa. Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker), Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit den CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

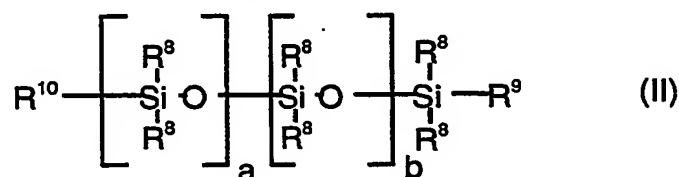
20

Silikone werden in der Haarkosmetik im allgemeinen zur Verbesserung des Griiffs eingesetzt. Die Verwendung von polyetherhaltigen Silikonderivaten als Polyether (b) in den erfindungsgemäßen Polymerisaten kann deshalb zusätzlich zu einer Verbesse-

25 rung des Griiffs der Haare führen.

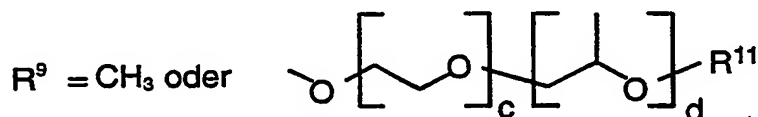
Bevorzugte Vertreter solcher polyetherhaltigen Silikonderivaten sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

30



35

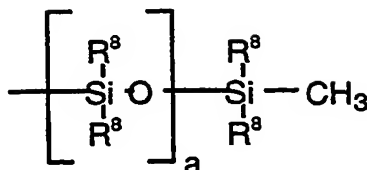
wobei:



40

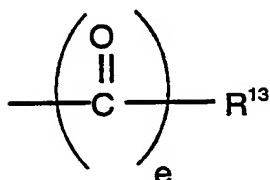
45

12

 $R^{10} = \text{CH}_3 \text{ oder } R^9$ $R^{11} = \text{H, CH}_3,$ 

5

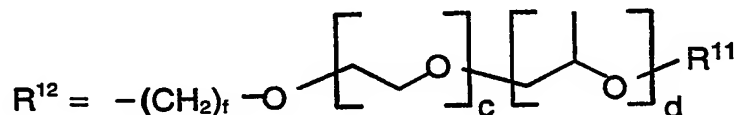
10



15 R^{13} ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall $e=0$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R^8 identisch oder unterschiedlich sein können,
 20 und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^{12} sind, wobei:

25



30 mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^8 , R^9 oder R^{10} ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und

f eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

35

a und b ganze Zahlen derart sind, dass das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,

c und d ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maß-
 40 gabe, dass die Summe aus c und d größer als 0 ist, und e 0 oder 1 ist.

Bevorzugte Reste R^9 und R^{12} sind solche, bei denen die Summe aus c+d zwischen 5 und 30 beträgt.

45

13

Bevorzugt werden die Gruppen R^8 aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, 5 speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Tolylyl und Xylyl und R^{12} .

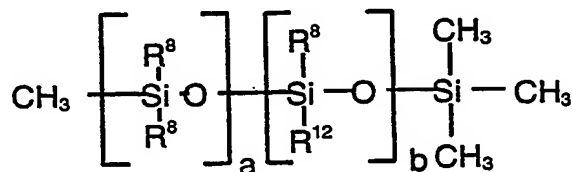
Besonders geeignete Reste R^{11} sind solche, bei denen im Falle von $R^{11} = -(CO)_e-R^{13}$ R^{13} ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Aryl- 10 rest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH_2 , $COOH$, SO_3H tragen kann.

Bevorzugte anorganische Reste R^{13} sind, für den Fall $e=0$, Phosphat und Sulfat.

15

Besonders bevorzugte polyetherhaltige Silikonderivate sind solche der allgemeinen Struktur:

20



25

Des weiteren können als Polyether (b) auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide, 30 Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

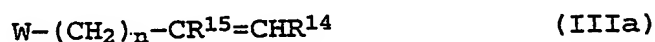
35 Als polyetherhaltige Verbindungen b) können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine 40 können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, 45 ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

14

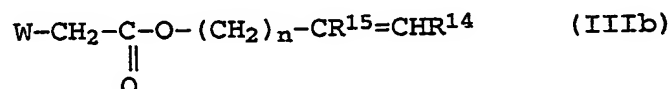
Bei dem Polyether (b) handelt es sich am meisten bevorzugt um ein Homopolymerisat von Ethylenoxid oder um ein Blockcopolymerisat von Ethylenoxid/Propylenoxid mit einem Molekulargewicht unter 100000 g/mol vorzugsweise unter 20000 g/mol. Die Blöcke können in 5 der Form A-B oder A-B-A oder B-A-B oder anderen Kombinationen vorliegen.

Für die Polymerisation in Gegenwart der Polyether (b) werden als Komponente (a1) radikalisch polymerisierbare Monomere mit mindestens einem quaternären Stickstoff eingesetzt. Quaternärer Stickstoff meint im Rahmen dieser Erfindung Stickstoff, an den vier organische Reste kovalent gebunden sind. Beispielhaft seien als geeignete Monomere mit einem quaternären Stickstoff zu nennen:

- 15 1) Quaternäre Vinylamine der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IIIb) sowie deren Salze:



20



25

wobei gilt:

30

R^{14} und R^{15} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C_1-C_8 linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

n ist 0, 1 oder 2,

35

W ist $-N(R^{16})_3 / X^-$ oder $-\overset{+}{N} \langle \text{Benzolring} \rangle X^-$

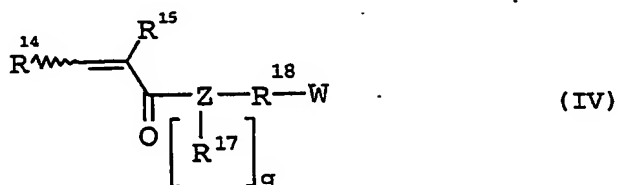
40

wobei die Reste R^{16} identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C_1-C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C_1-C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Propyl,

45

X^- ist ein Anion, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

- 2) Quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate und quaternäre N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide der allgemeinen Formel (IV) sowie deren Salze.



wobei R^{14} , R^{15} und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IIIa und IIIb haben, und

- R^{17} = Wasserstoff oder Methyl,
 R^{18} = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl, bevorzugt C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , $\text{CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2$
 g = 0 oder 1
 Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$

Die erfindungsgemäß umfassten Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von $\text{C}_1\text{---C}_{40}$ linearen, $\text{C}_3\text{---C}_{40}$ verzweigt-kettigen, oder $\text{C}_3\text{---C}_{40}$ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind.

Bevorzugte Monomere der Formel (IV) sind die Salze von N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt die Salze von N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid.

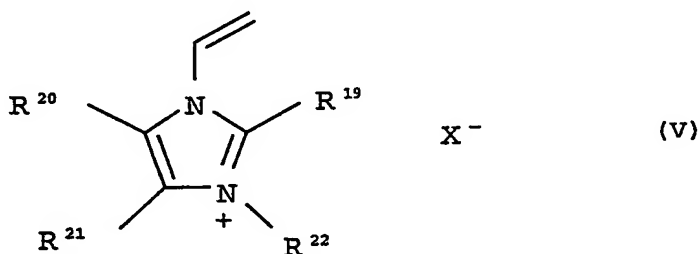
16

Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

- 5 Ganz besonders bevorzugt sind N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid.

- 3) Quaternäre N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (V) sowie deren Salze,

10



15

20 wobei

R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

25 R²² für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

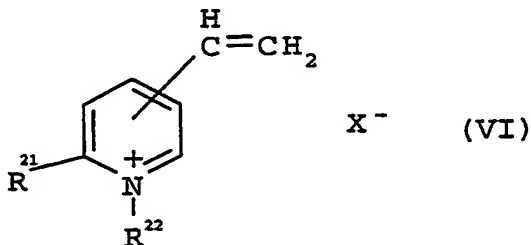
und X⁻ für ein Anion steht, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

30

Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat.

- 35 4) Quaternäre Vinylpyridine der allgemeinen Formel (VI) sowie deren Salze, R²¹, R²² und X⁻ die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel V haben.

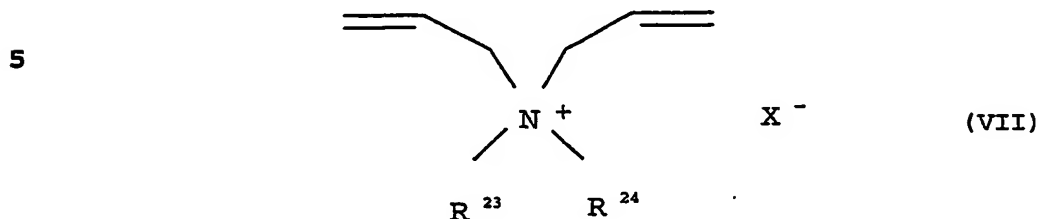
40



45

17

- 5) Weitere geeignete Monomere sind Diallylamine der allgemeinen Formel (VII) sowie deren Salze



10

wobei R^{23} und R^{24} jeweils und unabhängig voneinander C_1 - bis C_{24} -Alkyl sein können und X^- die gleiche Bedeutung wie in Formel (V) hat. Besonders bevorzugt ist N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid.

15

Selbstverständlich können auch Mischungen der verschiedener Monomeren (a1) aus den oben genannten Gruppen miteinander (und ggf., weiteren Monomeren) polymerisiert werden.

- 20 Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-ammoniumchlorid, sowie Mischungen der vorgenannten. Ganz besonders bevorzugt sind für (a1) Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-
- 25 ammoniumchlorid.

Direkte Vorprodukte (a2) für die Komponente (a1) umfasst allgemein all solche radikalisch polymerisierbaren Monomere, die durch eine Umsetzung in ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit

30 einem quaternären Stickstoff umgesetzt werden können. Für die infolge erhaltenen Verbindungen (a2') gelten die gleichen Definitionen wie sie oben für (a1) gegeben sind. Für die als direkte Vorprodukt für (a1) in Frage kommende Komponente (a2) seien folgende radikalisch polymerisierbare Monomere bevorzugt genannt:

35

- 1) Ungesättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine

40

Die zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten führende Quaternisierung der Amine kann beispielsweise durch Umsetzung der in den Monomeren (a2) enthaltenen Aminogruppen mit Alkylhalogenide mit vorzugsweise 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe realisiert werden. Besonders bevorzugt werden eingesetzt Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, wie insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Andere zur Quaternisierung geeignete Agentien umfassen Dialkylsulfate wie insbesondere Dimethyl-

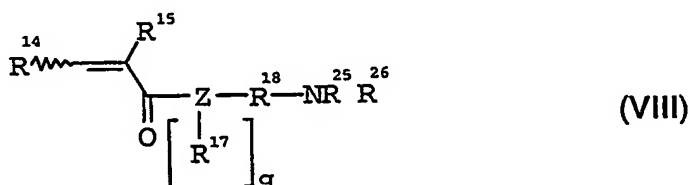
45

18

sulfat oder Diethylsulfat. Eine Quaternisierung basischer Aminogruppen kann ferner mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxide oder Propylenoxide in Gegenwart von Säuren realisiert werden. Am meisten werden als Agentien für die Quaternisierung eingesetzt: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Ferner ist eine Umsetzung mit quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XII) möglich (s.u.)

Beispielhaft jedoch nicht einschränkend seien für die als Monomere (a2) geeigneten Amine zu nennen:

a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VIII)



wobei für R¹⁴ bis R¹⁸ die für Formel (IV) gegebenen Definitionen gelten und R²⁵ bzw. R²⁶ jeweils und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl.

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkylamino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

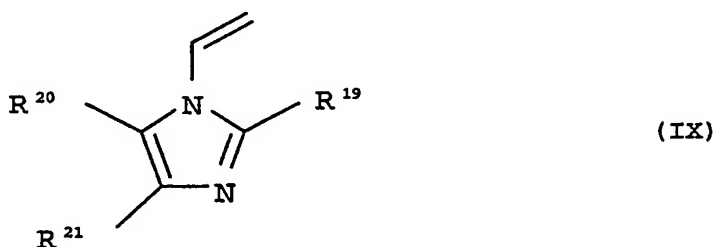
Bevorzugte Comonomere der Formel (VIII) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Diethylamino)propyl]acrylamide.

Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid.

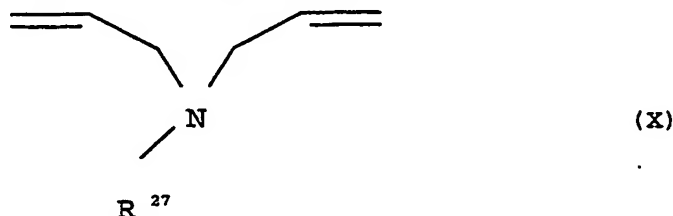
Bevorzugt erfolgt bei den obengenannten Monomeren eine Quaternisierung unter Verwendung Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

- b) N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IX, wobei für R^{19} bis R^{21} unabhängig voneinander die für Formel (V) gegebenen Definitionen gelten.



Besonders bevorzugt sind N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und eine Quaternisierung mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

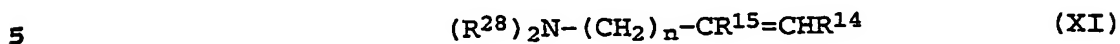
- c) Diallylamine der allgemeinen Formel (X)



mit R^{27} = Wasserstoff oder C_1 - bis C_{24} -Alkyl. Besonders bevorzugt ist N,N-Diallylamin und eine Quaternisierung mit Methylchlorid oder Methylsulfat.

20

- d) Ferner kann (a2) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierte Vinylaminen der allgemeinen Formel (XI):



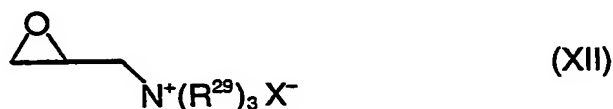
10 wobei R^{14} , R^{15} und n die gleich Bedeutung wie in den Formeln (IIIa) und (IIIb) haben, und die Reste R^{28} ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C_1-C_{40} linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C_1-C_{10} linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl
15 oder Benzyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn $n=0$, dass nicht beide Reste R^{28} gleichzeitig Wasserstoff sind.

2) Ungesättigte Säuren

20

Quaternäre Amine können durch Umsetzung von Säuren, wie sie beispielsweise durch Verwendung von ungesättigten Säuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure als Ausgangsverbindung (a2) eingebracht würden, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XII) erhalten werden.

25



30

35 Dabei ist R^{29} bevorzugt C_1 - bis C_{40} -Alkyl. Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die Epoxide der Formel XI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

40

Entsprechend können auch Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende Monomere (a2) umgesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid.

45

- 3) Halogenide radikalisch polymerisierbarer Monomere, wie beispielsweise Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate. Bevorzugt sind Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen. Beispielsweise jedoch nicht einschränkend sei zu nennen

21

3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat. Die Umsetzung zu quaternären Aminen erfolgt durch Reaktion mit Aminen z.B. Trialkylaminen wie beispielsweise Trimethylamin oder Triethylamin.

- 5 Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe (a2) polymerisiert werden. Am meisten bevorzugte Monomere (a2) umfassen N-Vinylimidazol, N,N-Diallylamin und Aminoethylmethacrylat.
- 10 Die Umsetzung der Verbindungen (a2) zu quaternären Aminen (infolge a2') kann während oder nach der Reaktion erfolgen. Bei einer nachfolgenden Umsetzung kann das intermediäre Polymerisat zunächst isoliert oder - bevorzugt - unmittelbar umgesetzt werden. Die Umsetzung kann vollständig oder teilweise erfolgen. Dabei
- 15 werden bevorzugt mindestens 10%, besonders bevorzugt mindestens 50%, am meisten bevorzugt mindestens 80% der Verbindung (a2) zu quaternären Aminen (a2') überführt. Der Anteil der Umsetzung zu quaternären Aminen ist bevorzugt um so höher, je geringer die Wasserlöslichkeit des Monomers (a2) ist. Liegt die Wasserlöslich-
- 20 keit des Monomers (a2) unter 60 g/l so wird die Umsetzung so durchgeführt, dass das Verhältnis der Summe der Monomere (a2') und ggf. (a1) und (c) zu der Summe der Monomere (a2) und (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, bevorzugt 4 zu 1, besonders bevorzugt 10 zu 1.
- 25 Die den quaternären Stickstoff enthaltenden polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder deren Vorprodukte (a2) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) und/oder (d) eingesetzt werden,
- 30 wobei im Endprodukt das molare Verhältnis der Summe der monomeren Einheiten a1 und/oder a2 und ggf. c zu der Summe der Monomeren d mindestens 2 zu 1 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis mindestens 4 zu 1, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 zu 1, am meisten bevorzugt mindestens 20 zu 1.
- 35 Als Monomere (c) kommen grundsätzlich alle hydrophilen Monomere mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb von 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (d) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte
- 40 Monomere. Verschiedene als Monomere (c) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

22

Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiert sein kann.

5

Bei den Monomeren (c) handelt es sich vorzugsweise um

i) N-Vinyllactame, bevorzugt mit einem 5 bis 7-Ring, wie z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,

10

ii) acyclische N-Vinylcarbonsäureamide, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid,

15 iii) Hydroxyalkylacrylate, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat,

20 iv) ethylenisch ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid oder Methacrylamid,

v) N-Vinylimidazol,

25 vi) Ungesättigte Säuren, bevorzugt Carbon- oder Sulfonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

vii) Ungesättigte Amine wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat.

30

Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (c) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (c) sind N-Vinyllactame und N-Vinylimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

35

Als Monomere (d) kommen grundsätzlich alle hydrophoben Monomere mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (c) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte

40 Monomere. Verschiedene als Monomere (d) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

45

Hierbei handelt es sich insbesondere um

23

- 1) C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure. Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexan-1-ol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Propylheptan-1-ol, Cyclohexanol, 4-tert.-Butylhexanol oder 2,3,5-Trimethylcyclohexanol. Besonders bevorzugt sind Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methyl-ethacrylat, Ethyl-ethacrylat, n-Butyl-ethacrylat, iso-Butyl-ethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat. Ester können auch von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen abgeleitet sein, so lange sie die Löslichkeitsanforderungen für Monomere (d) genügen. Beispielfhaft seien Ester von Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylenglykolen, (Alkyl)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten zu nennen.
- 2) Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit den oben unter 1) genannten C₁-C₁₀-Alkanolen oder C₅-C₁₀-Cycloalkanolen, z. B. Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester
- 3) Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere. Besonders bevorzugt sind vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und alpha-Methylstyrol, die gegebenenfalls am aromatischen Ring einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, die bevorzugt ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, Halogenatomen, insbesondere Chlor, und/oder Hydroxylgruppen.
- 4) Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Allylchlorid.

24

- 5) Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Natur. Als Carbonsäuren bevorzugt sind z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure sowie Melissensäure. Bevorzugt werden Vinylester der oben genannten C₁-C₁₂-Carbonsäuren, insbesondere der C₁-C₆-Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl-laurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allyl- und Methallylester. Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat.
- 6) Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, z. B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-dodecylether, Vinylhexadecylether und Vinylstearylether.
- 7) Monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, sofern sie eine Löslichkeit in Wasser von unter 60 g/l bei 25°C aufweisen, wie beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure.

Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (d) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (d) sind Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat.

30

- Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) oder (d) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind. Des Weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden. Die Zuordnung zu den Gruppen (c) oder (d) erfolgt entsprechend ihrer Löslichkeit.

35

40

Dem Fachmann ist bewußt, dass ein Monomer (a2) in die Gruppe der Monomere (c) oder (d) fallen kann, solange (a2) nicht in ein quaternäres Amin (a2') umgesetzt wurde.

45

25

Die basischen Monomere (c) oder (d) können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als Monomere (a1), (a2), (c) oder (d) können auch vernetzende Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinyl ether oder Allyl ether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan. Ferner sind Triallylamin, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidien, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Ein ganz besonders bevorzugter Vernetzer ist Divinylethylenharnstoff.

Die vernetzenden Monomeren werden in einer Menge von kleiner als 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Ausgangsstoffe a) bis d), eingesetzt. Besonders bevorzugt werden weniger als 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% vernetzendes Monomer eingesetzt

- 10 Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren
- 15 sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™. Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.
- 20

Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) und/oder (d) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispersierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

25

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole

30 speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin,

35 verwendet werden.

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a1) in Gegenwart der Polyether sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

40

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt

45 werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat,

27

tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbammat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf die eingesetzten radikalisch polymerisierbaren Monomeren (a1, a2, c, d) liegen zwischen 0,01 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%.

Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur so gewählt, dass sie zumindest der Schmelztemperatur der polyetherhaltige Verbindung (b) unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen entspricht, so dass die Reaktion in einer Schmelze von (b) durchgeführt werden kann.

Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bevorzugt ist die Polymerisation in Substanz, wobei die Polymerisation von a1 und ggf. a2, c und/oder d in Gegenwart von b durchgeführt wird. Dabei ist der Gehalt an Wasser im Reaktionsgemisch während der Polymerisation kleiner als 20 Gew.%, bevorzugt kleiner als 15%, besonders bevorzugt kleiner als 10 Gew.%, am meisten bevorzugt kleiner als 5 Gew.%. Bevorzugt wird unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gearbeitet und eine Polymerisation in Substanz durchgeführt. "Im wesentlichen wasserfrei" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass neben dem in den Ausgangsprodukten enthaltenen Wasser kein zusätzliches Wasser in das Reaktionsgemisch eingebracht wird. "Während der Polymerisation" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die radikali-

sche Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Monomere noch nicht abgeschlossen ist. Dabei wird eine Polymerisation solange als nicht abgeschlossen betrachtet, solange der Gehalt an Restmonomeren im Vergleich zu der Ausgangsmenge an Monomeren noch
5 größer ist als 50%, bevorzugt größer als 30%, besonders bevorzugt größer als 10%, ganz besonders bevorzugt größer als 5%, am meisten bevorzugt größer als 2%. Nach Abschluss der Polymerisation gemäß obiger Definition ist es möglich dem Reaktionsgemisch Wasser auch in höheren Mengen (d.h. zu mehr als 20 Gew% am Reakti-
10 onsgemisch) zuzusetzen.

Bei der besonders bevorzugten Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2)' und/oder eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c)
15 und/oder (d) in der polyetherhaltigen Verbindung (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der polyetherhaltigen Verbindung
20 (b), mindestens einem Monomeren der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation
25 zugibt. Die Polymerisate können - am meisten bevorzugt - auch dadurch erhalten werden, daß man die polyetherhaltigen Verbindungen der Gruppe (b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c)
30 und/oder (d) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Für die Polymerisation können Emulgatoren zugesetzt werden. Als
35 Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nichtionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 18 liegt. Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von Griffin WC (1954) J Soc Cosmetic Chem Band 5, S.249 hingewiesen. Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0 bis 10
40 Gew.-%. Vorzugsweise werden für die Polymerisation keine Tenside zugesetzt.

Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können in Gegenwart mindestens eines nicht-wässrigen,
45 organischen Lösungsmittels oder in Mischungen aus mindestens einem organischen Lösemittel und Wasser durchgeführt werden. Bevorzugt verwendet man pro 100 Gew.-Teile der Summe der Edukte (a1

29

und/oder a2, b, und gegebenenfalls c und d) 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan.

10 Bevorzugt sind Polymerisate nach den oben beschriebenen Maßgaben, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

1) 2 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers (a1) mit quaternären Aminogruppen und

15

2) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und

3) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von

20

4) 40 bis 98 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung (b),

25 wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 - d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

30

1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und

2) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und

35

3) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von

40 4) 70 bis 97 Gew.-% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung,

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 - d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

45

Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 4 bis 12 Gew.% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und
- 2) 0 Gew.% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c)
- 3) 0 Gew.% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) Gegenwart von
- 4) 88 bis 96 Gew.% mindestens einer polyetherhaltigen Verbindung;

15

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

- Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 11 bis 100, besonders bevorzugt 15 bis 60 liegen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen. Auch andere Lösemittel anstelle von N-Methylpyrrolidon können verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Ethanol. Die oben angegebenen Grenzen beziehen sich bevorzugt auf die Bestimmung 1 %iger Polymerlösungen in Ethanol.

- Nach der Umsetzung können die Polymerlösungen zur Entfernung von beispielsweise Restmonomeren wasserdampfdestilliert werden. Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Menge der quaternisierten Aminogruppen und der Art der Polyether (b) wäßrige Lösungen oder Dispersionen. Der Erhalt wässriger Lösungen ist bevorzugt. Vorteilhafterweise werden den erfindungsgemäßen Polymerisaten aus Gründen einer besseren Handhabbarkeit nach Beendigung der Polymerisation Wasser zugesetzt. Dabei beträgt der Gehalt an Polymerisat bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%.

- Die Polymerisate können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trockenpulver läßt sich durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut eine wäßrige Lösung bzw.

31

Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

5 Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polyetherhaltigen Polymerisate können vorteilhaft zu zahlreichen Zwecken verwendet werden. Beispielhaft seien genannt eine Verwendung

10 a) in kosmetischen Zubereitungen

b) in Arzneimitteln und anderen therapeutisch-medizinischen Zubereitungen

15 c) in Formulierungen für Reinigungsmittel, Desinfektionsmitteln oder Geschirrspülmittel.

d) in Textil- und/oder Teppichpflegemitteln z.B. in Weichspülern oder in Wasch- und Pflegemitteln

20

e) als Stabilisatoren für beispielsweise Dispersionen z.B. bei der Durchführung von Polymerisationen in wässriger Lösung oder Emulsion

25 f) als Stabilisator für die Herstellung photographischer Emulsionen

g) als Flockungsmittel beispielsweise bei der Abwasserbehandlung

30 h) als Hilfsmittel zur Papierherstellung insbesondere zur Herstellung von Papieren für die Verwendung in "Ink Jet" Verfahren

i) in der Färbeindustrie als Zusatz zu Farben oder Tinten

35

j) als Feuchthaltemittel oder Gelbildner

k) als Gelantineersatzstoff

40 l) als Verdickungsmittel

m) als Dehydrierungsmittel

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich insbesondere hervorragend zur Verwendung in kosmetischen Formulierungen, insbesondere haarkosmetischen Formulierungen.

5

Der Begriff der kosmetischen Formulierungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck ver-

10 folgen.

Haarkosmetische Formulierungen umfasst insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haar-

15 sprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfarbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aero-

20 sol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

Weitere kosmetische Zubereitungen umfassen beispielsweise Conditioner für die Haut, z.B. in Haut- bzw. Körperpflegemitteln,

25 Schaum- und Duschbädern. Ferner umfasst ist die Verwendung in der Mundhygiene und anderen Hygiene-Formulierungen, in Anti-Aknemitteln, in Sonnenschutzmitteln, in Bräunungsmitteln, in pigmenthaltigen Formulierungen der dekorativen Kosmetik, in Antifaltenmitteln, in Hautstraffungsmitteln, in Deodorantien.

30

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

a) 0,05 - 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates

35

b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol

c) 0 - 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

40 Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer,

45 grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder

neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Vis-

5 kositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling-

10 und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise

15 anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und

20 Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Ma-

25 leinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Ba-

30 lance® CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmalei-

35 mid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloyl ethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant;

40 Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure) in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/Octyl-

45 acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyne® 258 (Rohm & Haas;

Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

5 Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus
10 Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische
15 Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

20

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

25

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind
30 beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylal-
kylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

35

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

40 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 45 c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

35

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

5

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
 - 10 b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittel
 - d) 0,1- 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile
- 15 Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.
- Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind
- 20 Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.
- 25 Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).
- 30 Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin-
- 35 sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Ein-
 - 40 heiten im Molekül aufweisen.

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- 45 a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners

d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, 5 beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Pa- 10 raffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Gly- 15 cole Dicaprylate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquater- nium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können auch in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere 20 mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- 25 c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
- c) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- d) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicher- 30 weise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, 35 Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, 40 Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl- 45 sulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsul-

37

fosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkyl-
lenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

20

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

25 In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, 30 Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate 35 (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryllalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete 40 Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

45

Ausführungsbeispiele

Nachfolgende Beispiele belegen die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate im Vergleich zu Polymerisaten bei denen entweder Wasser in größeren Mengen im Reaktionsgemisch vorlag oder die Polyetherkomponente erst nach Polymerisation der einzelnen Monomere hinzugegeben wurde.

Eingesetzt wurden:

10

a) Vinylimidazol quaternisiert mit Dimethylsulfat, 45 %ige Lösung in Wasser (infolge "QVIXDMS")

15

b) Diallyldimethylammoniumchlorid, 65 %ige Lösung in Wasser (infolge "DADMAC")

c) Pluronic® PE 4300 Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockcopolymer (BASF Aktiengesellschaft)

20

d) Pluriol® E 600 Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 600 (BASF Aktiengesellschaft)

e) Wako V 50 Azostarter der Fa. Wako Chemicals GmbH

25 Beispiel 1:

Herstellung eines kationischen Polymerisates nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Hergestellt wurde ein kationisches Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Pluronic PE 4300:QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1.

30 Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug 7 Gew.-%.

35

40

45

			Einsatzstoffkonz
	Vorlage	Pluronic PE 4300	152,3 g
		Zulauf 1	8,0 g
	Zulauf 1	QVIXDMS 45%	26,2 g
		DADMAC 65%	2,6 g
	Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g
		tert.-Butylperoxiethylhexanoat	1,35 g
	Zulauf 3	VE-Wasser	120,0 g
			100 %

39

Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Pluronic PE 4300 und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten gewartet. Dann wurden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Zulauf 3 verdünnt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung eines kationischen Polymerisates durch Polymerisation in wässriger Lösung

Hergestellt wurde ein kationischen Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Pluronic PE 4300:QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1. Die mengenmäßige Zusammensetzung war identisch mit der von Beispiel 1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug jedoch im Unterschied zu Beispiel 1 50 Gew.-%.

			Einsatzstoffkonz
25	Vorlage	Pluronic PE 4300	152,3 g
		Zulauf 1	8,0 g
		VE-Wasser	185 ,0 g
	Zulauf 1	QVIXDMS 45%	26,2 g
30		DADMAC 65%	2,6 g
	Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g
		tert.-Butylperoxiethylhexanoat	1,35 g

35

Die Polymerisation wurde analog wie für Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Pluronic PE 4300, Wasser und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten gewartet. Dann wurden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

40

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung einer Mischung aus Polyether und einem kationischen Polymer

- 5 a) Hergestellt wurde ein kationischen Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1. Dieses dient als Vorprodukt für die Herstellung einer Mischung mit der Polyetherkomponente. Die mengenmäßige Zusammensetzung war identisch mit der der Monomere (a1) in Beispiel 1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt.

			Einsatzstoffkonz
Vorlage	Zulauf 1	12,0 g	
	VE-Wasser	230,0 g	100 %
Zulauf 1	QVIXDMS 45%	60,9 g	45 %
	DADMAC 65%	6,02 g	65 %
Zulauf 2	VE Wasser	20,0 g	100 %
	Wako V50	0,65 g	100 %

Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Ankerrührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wird mit Wasser und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 75°C aufgeheizt. Bei 70°C wurden 2 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 3 Minuten gewartet. Dann wurden die Zulaufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 2,5 h, der Zulauf 2 über 3 h zugegeben. Dann wurde bei 75°C 3 h nachpolymerisiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt. Beurteilung der Eigenschaften des kationischen Vorproduktes siehe unten.

- b) Es wurde eine Mischung aus dem wässrigen, kationischen polymeren Vorprodukt (s.o.) und Pluronic PE 4300 mit der formalen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 oder Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzung betrug Pluronic PE 4300: QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1.

			Einsatzstoffkonz
Vorlage	Pluronic PE 4300	92,0 g	100 %
	kat.	74,4 g	10,8 %
	Pluriol E 600	18,1 g	100 %
	VE-Wasser	10 g	100 %

41

Die Mischung wird in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Anker-
rührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. In die
Vorlage wurde neben den Produkten Pluronic PE 4300 und Plu-
riol E 600 das kationische Vorprodukt aus dem vorangegangenen
5 Versuch eingefüllt. Diese Vorlage wird intensiv bei Raumtem-
peratur gemischt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

Beispiel 2: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen
Polymerisate mit den Polymerisaten der Vergleichs-
beispiele 1 und 2
10

Die Polymerisate wurden in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nach-
folgender Zusammensetzung eingesetzt:

15 40,0% Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28%; Cognis)
10,0% Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30%;
Goldschmidt)
0,5% Polymerisat (Feststoffgehalt)
add 100% Wasser

20

i) Bestimmung der Kämmbarkeit

Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur
Bestimmung der Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der
25 Behandlung mit Konditioniermitteln. Alle Messungen werden im Kli-
maraum bei 65% relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

Verwendete Geräte

Naßkämmbarkeit: Frank Zug/Druck-Prüfgerät

30 Trockenkämmbarkeit: Diastron Kraftmeßsystem
Digitalwaage (Oberschalenwaage)

Haare:

35 a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün
(Bleichung siehe unten)

b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün mit
gesplißten Spitzen

40

Folgende Prüfungen werden durchgeführt:

- Naßkämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen, ge-
bleichten Haaren

45

- Trockenkämmbarkeit nach Shampo oanwendung an asiatischen Haaren

Vorbehandlung/ Reinigung der Haare:

5

Vor der Erstbenutzung werden die asiatischen Haartressen in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/ Isopropanol/ Aceton/ Wasser 1:1:1:1) gereinigt bis die Haare im trockenen Zustand sauber (d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend werden die

10 Haare mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

Die europäischen Haare werden danach mit einer Bleichpaste (7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciuncarbonat, 0,50 g Aerosil 200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30 %ig), 9,80 g Vollentsalztes Wasser) behandelt. Die Haartressen werden in die Bleichpaste vollständig eingetaucht, sodass eine umfangreiche Benetzung der gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend werden die Tressen zwischen den Fingern abgestreift um die überschüssige Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit, des somit verbleiben-

20 den Bleichmittels auf dem Haar, wird dem Grad der benötigten Schädigung angepaßt, beträgt in der Regel 15 bis 30 Minuten, kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach werden die gebleichten Haartressen unter fließendem Leitungswasser gründlich (2 Minuten) gespült und mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

25 Anschließend sollten die Haare wegen der sogenannten schleichen-

den Bleiche kurz in einer wäßrigen, sauren Lösung (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nachgespült werden.

Anwendungen:

30

In das Haar wird 1 Minute in die zu testende Tensidformulierung getaucht, 1 Minute shampooiert und anschließend 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

35 I) Naßkämmbarkeit

Bestimmung Blindwert Naßkämmbarkeit: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung werden sie zweimal mit Texapon NSO insgesamt 1 Minute shampooiert und 1 Minute ausgespült, damit sie definiert naß, d.h. gequollen sind.

40 Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Meßkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wird die Tresse an der Halterung fixiert und mit der

45 feinzinkigen Seite des Kammes in die feinzinkige Seite des Prüfkammes eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm hat bei jeder Meßung gleichmäßig und spannungsfrei zu erfolgen. Die Mes-

43

sung wird gestartet und mittels Software (EGRANUDO-Programm, Fa. Frank) ausgewertet. Die Einzelmessung wird 5 bis 10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wird notiert.

- 5 Bestimmung Meßwert Naßkämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt. Die Messung der Kämmkraft erfolgt analog der Blindwertbestimmung. Auswertung:

10
$$\text{Kämmkraftabnahme naß [\%]} = 100 - (\text{Meßwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

II) Trockenkämmbarkeit

- Bestimmung Blindwert Trockenkämmbarkeit: Die gewaschenen Haare
15 werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Meßkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist. Anschließend wird die
20 Prüfkamms eingekämmt. Das Einlegen der Haare in den Prüfkamm hat bei jeder Messung gleichmäßig und spannungsfrei zu erfolgen. Die Messung wird gestartet und mittels Software (mtt-win, Fa. DIA-STRON) ausgewertet. Die Einzelmessung wird 5-10 mal wiederholt. Der errechnete Mittelwert wird zusammen mit der Standardabweichung
25 chung notiert.

- Bestimmung Meßwert Trockenkämmbarkeit: Nach der Bestimmung des Blindwertes werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht getrocknet. Die Messung der Kämmkraft erfolgt
30 analog der Blindwertbestimmung. Auswertung:

$$\text{Kämmkraftabnahme naß [\%]} = 100 - (\text{Meßwert} * 100 / \text{Blindwert})$$

- Das erfindungsgemäße Polymerisat liefert, die Trockenkämmbarkeit,
35 insbesondere aber die Naßkämmbarkeit betreffend, hervorragende Resultate. Ein weiterer Vorzug ist, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymerisat auch klare (Wasch-) Formulierungen möglich sind.

44

	Beispiel 1	Vergleich 1	Vergleich 2a	Vergleich 2b	
5	Festgehalt (Gew.-%)	60,2	49,8	10,8	60,8
	Kämmkraftabnahme Nass (%) (europ. Haar)	44	23	15	18
	Kämmkraftabnahme Trocken (%) (asiat. Haar)	86	77	ND	ND
10	Tensidlösung 0,5% Wirkstoff	klar	klar	leicht trüb	klar
	K-Wert 1% in Ethanol	15,1			

15 ND: Nicht bestimmt, da Kämmkraftabnahme naß ungenügend (<20%)

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von kationischen Polymerisaten, erhältlich durch
5 Polymerisation von

mindestens einem quaternären Stickstoff enthaltenden radika-
lisch polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder einem direkten
Vorprodukt (a2) desselben
10
in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch poly-
merisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit ober-
halb 60 g/l bei 25°C und
15
gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch poly-
merisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit un-
terhalb 60 g/l bei 25°C
20
wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Poly-
merisation weniger als 20 Gewichts% beträgt, und

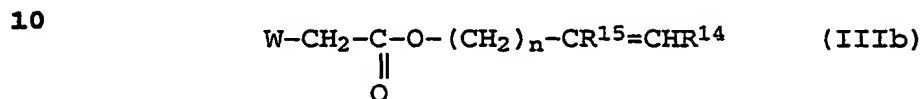
wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im An-
schluss an oder während der Polymerisation zumindest teil-
weise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') um-
gesetzt wird, und
25
wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1),
(a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu
30 1 beträgt.

in kosmetischen Zubereitungen.

35 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Monomer (a1) und/oder
die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
aus quaternären Vinylaminen, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate
und -methacrylate, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -
methacrylamide, 3-Alkyl-1-vinylimidazolen, 3-Aryl-1-vinylimi-
dazolen, quaternären Vinylpyridinen und quaternären Diallyla-
40 minen, sowie der Salzen.

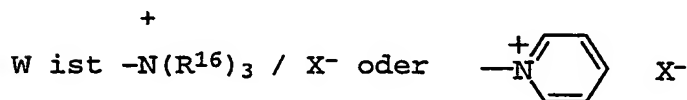
2

- 5 a) quaternäre Vinylaminen der allgemeinen Formeln (IIIa)
oder (IIIb)



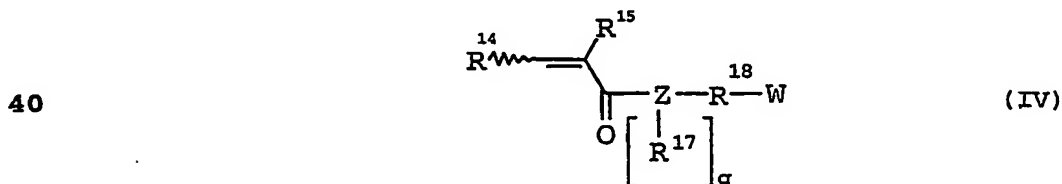
15 R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl, und

20 n ist 0, 1 oder 2, und



25 wobei die Reste R¹⁶ identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, 30 Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, und wobei X⁻ ein Anion ist.

- 35 b) N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylaten oder -methacrylaten,
N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamiden oder -methacrylamiden
der allgemeine Formel (IV)



45 wobei R^{14} , R^{15} und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IIIa und IIIb in Anspruch 3 haben, und

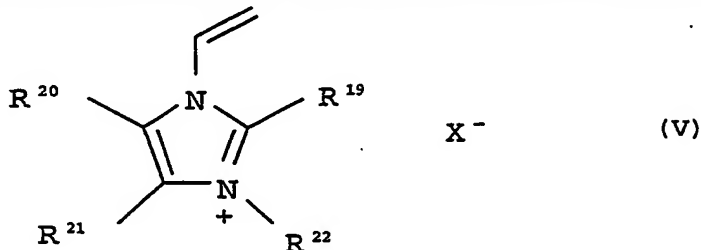
3

R^{17} = Wasserstoff oder Methyl,

R^{18} = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen,

Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$,

5 c) quaternären N-Vinylimidazolen der allgemeinen Formel (V)



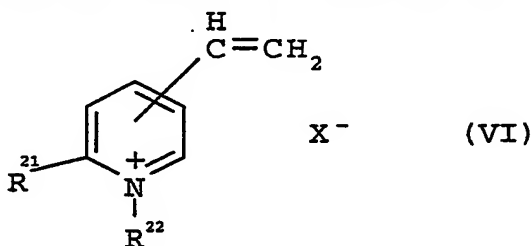
wobei

R^{19} bis R^{21} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

R^{22} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

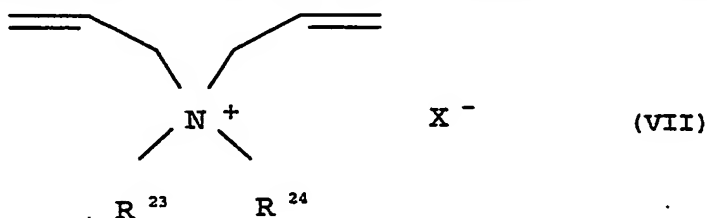
und X^- für ein Anion steht,

d) quaternären Vinylpyridinen der allgemeinen Formel (VI)



wobei R^{21} , R^{22} und X^- die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (V) in Anspruch 6 haben,

e) quaternären Diallylaminen der allgemeinen Formel (VII)



wobei R^{23} und R^{24} jeweils und unabhängig voneinander C_1 -bis C_{24} -Alkyl sein können und X^- für ein Anion steht.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Monomere (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylamino-

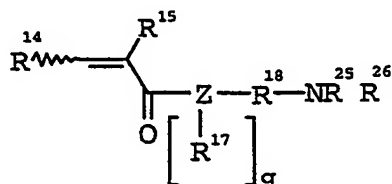
methyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylamino-butyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylamino-octyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylamin, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylamin, 3-Methyl-1-vinylimidazol und N,N-Dimethyl-N,N-diallylamin.

15 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polymerisate ausgehend von Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid als Komponente (a1) erhältlich sind.

20 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten primären, sekundären und tertiären Aminen, ungesättigten Säuren und ungesättigten Halogeniden.

25 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Monomer (a2) ein Amin ist ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bestehend aus

30 a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (VIII)



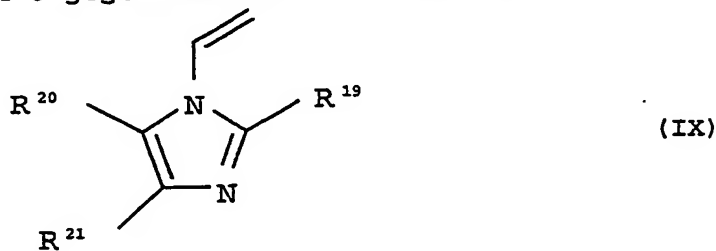
(VIII)

wobei für R¹⁴ bis R¹⁸ die für Formel (IV) in Anspruch 4
gegebenen Definitionen gelten und R²⁵ bzw. R²⁶ jeweils und
unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe be-
stehend aus Wasserstoff, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-
kettige Alkyl, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-
kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,
2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypro-
pyl, Ethoxypropyl oder Benzyl,

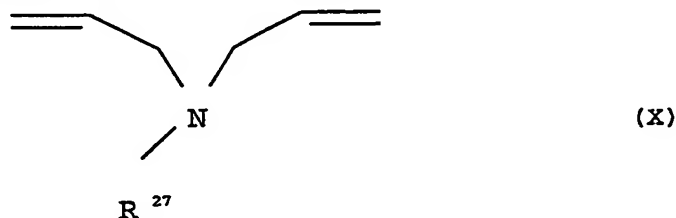
45

5

- b) N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel IX, wobei für R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander die für Formel (V) in Anspruch 6 gegebenen Definitionen gelten,

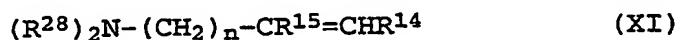


- c) Diallylamine der allgemeinen Formel (X)



mit R²⁷ = Wasserstoff oder C₁- bis C₂₄-Alkyl,

- d) Ferner kann (a2) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierte Vinylaminen der allgemeinen Formel (XI):



30

wobei R¹⁴, R¹⁵ und n die gleiche Bedeutung wie in den Formeln (IIIa) und (IIIb) haben, und die Reste R²⁸ ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn n=0, dass nicht beide Reste R²⁸ gleichzeitig Wasserstoff sind.

35

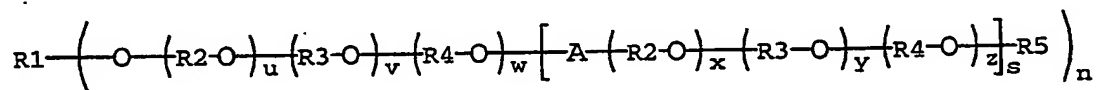
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-aminopropyl]methacrylamid, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und N,N-Diallylamin.
- 40
- 45

6

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Quaternisierung mit einem Alkylhalogenid mit 1 bis 24 C-Atomen, einem Dialkylsulfat mit 1 bis 24 C-Atomen, einem Alkylenoxid oder einem Epichlorhydrin erfolgt.
- 5
10. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das Monomer (a2) ein ungesättigte Halogenid ist ausgewählt aus den Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die Quaternisierung mit einem Trialkylamin erfolgt.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinyl-lactamen, N-Vinylcarbonsäureamiden, Hydroxyalkylacrylaten, ethylenisch ungesättigte Amiden, Vinylimidazolen, ungesättigte Säuren und ungesättigten Amine.
- 15
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Dimethylaminoethylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.
- 20
- 25
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter und ungesättigter Natur, Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen.
- 30
- 35
- 40
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat,
- 45

2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylene, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl-laurat, Vinylstearat, Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-dodecylether, Vinylhexadecylether, Vinylstearylether, Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure und Crotonsäure.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch die allgemeine Formel I beschrieben wird,



(I)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;

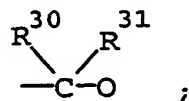
R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

R^2 bis R^4 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R^6 C_1 - C_{24} -Alkyl;

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

A $-C(=O)-O$, $-C(=O)-B-C(=O)-O$, $-CH_2-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH_2-O$, $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O$;



B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

8

R³⁰, R³¹ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl,
Benzyl oder Phenyl;

5 n 1 wenn R¹ kein Polyakoholrest ist oder

n 1 bis 1000 wenn R¹ ein Polyakoholrest ist

s 0 bis 1000;

10 t 1 bis 12;

u 1 bis 5000;

v 0 bis 5000;

15

w 0 bis 5000;

x 0 bis 5000;

20

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

25 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die poly-
etherhaltige Verbindung (b) beschrieben durch die allgemeine
Formel I ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 50000
(nach dem Zahlenmittel) hat und die Variablen unabhängig von-
einander folgende Bedeutung haben:

30 R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

R² bis R⁴

-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(R⁶)-, -CH₂-CHOR⁷-CH₂-;

R⁶ C₁-C₆-Alkyl;

35 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

n 1;

s 0;

u 5 bis 500;

v 0 bis 500;

40

w 0 bis 500.

45

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die polyetherhaltige Verbindung ein Polymerisat, Copolymerisat oder Blockcopolymerisat mindestens einer Verbindung ausgewählt aus Ethylenoxid und Propylenoxid ist.

5

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) ein polyetherhaltiges Silikonderivat ist.

10 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Alkylenoxiden erhalten wird.

15 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die polyetherhaltige Verbindung (b) durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten alkylenoxidhaltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren erhältlich sind.

20 22. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 2 - 60 Gew.-%

b) 40 - 98 Gew.-%

25 c) 0 - 30 Gew.-%

d) 0 - 30 Gew.-%

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

30

23. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei die Mengenverhältnisse

a1) 3 - 30 Gew.-%

35 b) 70 - 97 Gew.-%

c) 0 - 15 Gew.-%

d) 0 - 15 Gew.-%

40 betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

10

24. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei die Mengenverhältnisse

- 5 a1) 4 - 12 Gew.-%
b) 88 - 96 Gew.-%
c) 0 Gew.-%
d) 0 Gew.-%

10 betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

25. Kationisches Polymerisat, erhältlich durch Polymerisation von mindestens einem kationischen, quarternären, radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1)

15

in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

20

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

25

wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, und wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

30

26. Kationisches Polymerisat nach Anspruch 25, wobei

- 35 i) die Monomere (a1) wie in einem der Ansprüche 2 bis 5
ii) die polyetherhaltige Verbindung (b) wie in einem der Ansprüche 16 bis 21,
iii) die Monomere (c) wie in einem der Ansprüche 12 oder 13, und/oder
iv) die Monomere (d) wie in einem der Ansprüche 14 oder 15

40 definiert sind.

27. Kationisches Polymerisat nach einem der Ansprüche 25 oder 26, wobei die Zusammensetzung des Polymerisates wie in einem der Ansprüche 22 bis 24 definiert ist.

45

11

28. Verfahren zur Herstellung von kationischen Polymerisaten, nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass

5 mindestens ein kationisches, quarternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1)

in Gegenwart von polyetherhaltigen Verbindungen (b) und

10 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

15 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

20 polymerisiert wird, wobei das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1 beträgt, und wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

25 29. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 30 a) 0,05 - 20 Gew.-% eines kationischen Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 26
b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
c) 0 - 79,05 Gew.-% weitere Bestandteile

30. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 35 a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittels
40 d) 0 - 20 Gew.-% weiterer Bestandteile

12

31. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 5
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 - b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol.
 - c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittel
 - d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer Bestandteile

10

32. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 15
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 - b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

20 33. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 25
- a) 0,05 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 ,
 - b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
 - d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

30

35

40

45

Kationische Polymerisate und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymerisate, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen.

10

15

20

25

30

35

40

45